

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-24155

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/00
8/06

識別記号

庁内整理番号

7623-5H
Z-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池発電システム

⑯ 特 願 昭59-146310

⑰ 出 願 昭59(1984)7月13日

⑱ 発 明 者 松 村 光 家 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 水 本 洋 一 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池発電システム

2. 特許請求の範囲

(1) 燃料ガス系より燃料ガスが供給されると共に、酸化ガス系より酸化ガスが供給され電気化学反応を起す溶融炭酸塩形燃料電池、この溶融炭酸塩形燃料電池より排出された燃料ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変成する一酸化炭素変成装置、この一酸化炭素変成装置より排出された燃料ガスが燃料ガス系より供給されると共に、酸化ガスが供給され電気化学反応を起すリン酸形燃料電池、及びこのリン酸形燃料電池より排出された燃料ガスから、二酸化炭素を主要成分とするガスと水素を主要成分とする排出燃料ガスに分離する二酸化炭素分離装置を備え、分離した二酸化炭素を主要成分とする上記ガスを上記溶融炭酸塩形燃料電池の酸化ガス系に供給し、水素を主要成分とする上記排出燃料ガスを上記燃料電池の燃料ガス系に供給することを特徴とする溶融炭酸塩形燃料電池発電

システム。

(2) 二酸化炭素分離装置で分離した水素を主要成分とする排出燃料ガスをリン酸形燃料電池の燃料ガス系に供給するようにした特許請求の範囲第1項記載の燃料電池発電システム。

(3) 二酸化炭素分離装置で分離した水素を主要成分とする排出燃料ガスを溶融炭酸塩形燃料電池の燃料ガス系に供給するようにした特許請求の範囲第1項記載の燃料電池発電システム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、燃料電池発電システムに関し、特にその発電効率の改善に関するものである。

〔従来の技術〕

従来の例えば溶融炭酸塩形燃料電池を用いた発電システムのシステム構成として第2図に示すものがあつた。(GRI Report FCB-8522-2に記載されている。)図において(1)は燃料ガス系に配置された燃料処理装置、(2a)は単数または複数の電池積層体よりなる溶融炭酸塩形燃料電池、(3)は酸化ガ

ス系に配置された空気供給装置、(4)は熱交換器、(5)は温度湿度調節装置、(6)は熔融炭酸塩形燃料電池(2a)で未反応の燃料ガスを二酸化炭素を主要成分とするガスと、水系を主要成分とする排出燃料ガスとに分離する二酸化炭素分離装置である。

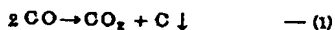
次に動作について説明する。外部から供給された炭化水素を主成分とする燃料ガス(1)とシステム内の排熱により発生させたスチーム(2)は燃料処理装置(3)上に供給され、そこで水素及び一酸化炭素を主要成分とした燃料ガス(4)に変質される。変質された燃料ガス(4)は二酸化炭素分離装置(6)からリサイクルされる未使用の排出燃料ガス(5)と混合され熔融炭酸塩形燃料電池(2a)の燃料ガス系に供給される。

一方空気供給装置(3)によりシステムからの排出ガス(5)の排熱を利用して空気(3)を所定の圧力に昇圧した後、二酸化炭素分離装置(6)から分離供給される二酸化炭素を主要成分とするガス(4)と混合し、酸化ガス(4)として熔融炭酸塩形燃料電池(2a)の酸化ガス系に供給する。

を主要成分とする排出燃料ガス(5)としてリサイクルされ、熔融炭酸塩形燃料電池(2a)で再利用されているため、燃料処理装置(3)として熔融炭酸塩形燃料電池(2a)で副生する熱を反応熱として利用するものを採用することにより、システムの燃料利用率を原理上100%とすることが可能であり、発電効率の向上が期待できる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしこのように二酸化炭素分離装置(6)で分離された水系を主要成分とする排出燃料ガス(5)を熔融炭酸塩形燃料電池(2a)の燃料ガス系に供給するため、熱交換器(4)で加熱し高温状態、例えば400℃以上に保持する場合には、高温にすることにより下式(1)に示す反応が活発になるため一方的に二酸化炭素のみを燃料ガスから分離除去した場合に炭素析出が起こる。



この炭素の析出を避けるためには循環している燃料ガス中に炭素の析出を防ぐに十分な量の二酸化炭素を保持していることが不可欠であり、従つて

ここで熔融炭酸塩形燃料電池(2a)は、例えば650℃付近の温度で動作する燃料電池で、燃料ガス側電極及び酸化ガス側電極においてそれぞれ電気化学反応を行わせしめ、全体として燃料ガスの持つ化学エネルギーを電気エネルギーとそれに伴う熱エネルギーとに変換する。

熔融炭酸塩形燃料電池(2a)より排出された酸化ガスは排出ガス(5)として系外へ除去される。また燃料ガス(4)は熱交換器(4)で適当な温度に調節され、温度湿度調節装置(6)で余剰の水(2)が除去された後、二酸化炭素分離装置(6)に燃料ガス(4)として供給される。二酸化炭素分離装置(6)は水系・一酸化炭素・二酸化炭素・スチームを主成分とする燃料ガスの循環系から物質収支を保つために必要な量の二酸化炭素を選択的に分離除去する装置である。具体的には例えば二酸化炭素を選択的に吸収するアミン水溶液や炭酸塩水溶液を吸収媒体とする吸収分離装置が現在利用可能である。このようなシステム構成では熔融炭酸塩形燃料電池(2a)で未利用の燃料ガスは二酸化炭素分離装置(6)を通して水系

システムの燃料ガス中に含まれている水系濃度は燃料ガスのリサイクルのない場合に比べて相対的に低下し、燃料ガスをリサイクルすることにより熔融炭酸塩形燃料電池(2a)の電池特性が低下するという問題が発生する。

一方二酸化炭素分離装置(6)として現在利用可能なものは先に述べたようにアミン類や炭酸塩の水溶液を二酸化炭素の吸収媒体とする二酸化炭素吸収装置であり、その操作温度は0～120℃である。従つてこのように二酸化炭素分離装置(6)で分離後の排出燃料ガス(5)を熔融炭酸塩形燃料電池(2a)の燃料ガス系にリサイクルする場合には排出燃料ガス(5)を熔融炭酸塩形燃料電池(2a)の動作温度、例えば650℃付近の温度まで予熱を行う必要があるため、大きな熱交換器を必換とし、また熱経済的にも不利である。

従来の燃料電池発電システムは以上のように構成されているので、循環する燃料ガスを再加熱せねばならず、一酸化炭素を含んだ燃料ガスの再加熱による炭素析出を避けるために循環する燃料ガ

ス中に十分な量の二酸化炭素を保持することが必要となり、電池特性が低下し、発電効率を高くできないという欠点があつた。

この発明は、かかる問題点を解決するためになされたもので、高い発電効率で長期に安定して運転が可能な燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明に係る燃料電池発電システムは、燃料ガス系より燃料ガスが供給されると共に、酸化ガス系より酸化ガスが供給され電気化学反応を起す溶融炭酸塩形燃料電池、この溶融炭酸塩形燃料電池より排出された燃料ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変成する一酸化炭素変成装置、この一酸化炭素変成装置より排出された燃料ガスが燃料ガス系より供給されると共に、酸化ガスが供給され電気化学反応を起すリン酸形燃料電池、及びこのリン酸形燃料電池より排出された燃料ガスから、二酸化炭素を主要成分とするガスと水素を主要成分とする排出燃料ガスに分離する二酸化炭素分離

装置を備え、分離した二酸化炭素を主要成分とする上記ガスを上記溶融炭酸塩形燃料電池の酸化ガス系に供給し、水素を主要成分とする上記排出燃料ガスを燃料電池の燃料ガス系に供給するようにしたものである。

〔問題点を解決するための手段の作用〕

この発明における一酸化炭素変成装置により、溶融炭酸塩形燃料電池より排出された燃料ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変成するので、二酸化炭素分離装置において燃料ガスから二酸化炭素を主要成分とするガスを分離除去しても、燃料ガス中には一酸化炭素が含まれていないため、炭素が析出しない。さらに、リン酸形燃料電池を備えることにより、溶融炭酸塩形燃料電池における燃料利用率を高くせずにシステムを運転できると共に、分離された水素を主要成分とする排出燃料ガスを燃料電池の燃料ガス系に供給し、燃料ガス中の水素の濃度を相対的に高くすることができ、高い発電効率で安定した運転をすることができる燃料電池発電システムが得られる。

〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図において従来例と同様、(1)は燃料ガス系に配置された燃料処理装置、(2a)は溶融炭酸塩形燃料電池、(3)は酸化ガス系に配置された空気供給装置、(4)は熱交換器、(5)は温度湿度調節装置、(6)は二酸化炭素分離装置である。さらに(7)は溶融炭酸塩形燃料電池(2a)からの燃料ガス(4)中の一酸化炭素を二酸化炭素に変成する一酸化炭素変成装置である。(2b)は単数又は複数の電池積層体よりなるリン酸形燃料電池である。

次にこのようなシステムの動作について説明する。外部から供給された炭化水素を主成分とする燃料(4)とシステム内の排熱たとえばリン酸形燃料電池(2b)の副生熱により発生させたスチーム(4)は燃料処理装置(1)に供給され、そこで水素及び一酸化炭素を主要成分とした燃料ガス(4)に変質される。変質された燃料ガス(4)は溶融炭酸塩形燃料電池(2a)の燃料ガス系に供給されると共に酸化ガス系より酸化ガス(4)が供給され、燃料ガス(4)の一部が燃料

として利用された後、熱交換器(4)を経て一酸化炭素変成装置(7)に供給される。一酸化炭素変成装置(7)はリン酸形燃料電池(2b)に対して有害な物質である一酸化炭素を二酸化炭素に変成することにより燃料ガス(4)中から一酸化炭素を除去する装置である。変成されて、水素・二酸化炭素・水より成る燃料ガス(4)は温度湿度調節装置(5)において水(4)が除かれ、適当な温度・湿度に調節された後、例えば二酸化炭素分離装置(6)からリサイクルされる水素を主要成分とする燃料ガス(17a)と混合され、リン酸形燃料電池(2b)の燃料ガス系に供給される。リン酸形燃料電池(2b)では燃料ガスと共に酸化ガスが空気供給装置(3)より供給されて電気化学反応を起す。リン酸形燃料電池(2b)から排出された燃料ガス(4)は、二酸化炭素分離装置(6)においてシステムの物質収支を保つ上で必要な二酸化炭素を主成分とするガス(4)が分離された後、水素を主要成分とする排出燃料ガス(17a)としてリン酸形燃料電池(2b)の燃料ガス系にリサイクルされる。一方上記二酸化炭素分離装置(6)で分離除去された二酸化

炭素を主要成分とするガスが、溶融炭酸塩形燃料電池(2a)の酸化ガス側に供給される。

このようにこのシステムにおいては二酸化炭素分離装置(4)に供給される燃料ガス中には一酸化炭素を殆ど含まないため、原理上、式(1)に基づき炭素析出を考慮する必要がなく、燃料ガスから自由に二酸化炭素を分離除去する事が可能となる。従つて二酸化炭素分離装置(4)からリサイクルされる排出燃料ガス(17a)をほぼ純粋な水素にまで近づける事によりリン酸形燃料電池(2b)に供給される燃料ガス中の水素濃度を高くでき、電池特性の向上が得られる。またリン酸形燃料電池(2b)の動作温度は約200℃と溶融炭酸塩形燃料電池(2a)と比べて低温動作のため、燃料ガスの再加熱負荷は小さくてすむ。

他方このシステムにおいてはリン酸形燃料電池(2b)で消費される燃料ガスも溶融炭酸塩形燃料電池(2a)を通過せしめているため、全体としての燃料利用率を一定に保ちながら溶融炭酸塩形燃料電池(2a)の燃料利用率を低く保てるため、第8図の

酸塩形燃料電池(2a)が独立して設けられている場合について説明したが、両者の機能を併せ持つた内部リホーミング型溶融炭酸塩形燃料電池を両者のかわりに設けてもよい。また上記実施例では二酸化炭素分離装置(4)において二酸化炭素が分離される場合について説明したが、二酸化炭素と水が同時に分離されてもよい。また上記実施例では二酸化炭素分離装置(4)で分離された水素を主要成分とする排出燃料ガス(17a)をリン酸形燃料電池(2b)の燃料ガス系にリサイクルしているが、リン酸形燃料電池(2b)の燃料ガス系の上流であれば任意の位置にリサイクルしてよく、また第1図に示す排出燃料ガス(17b)のように溶融炭酸塩形燃料電池(2a)の燃料ガス系にリサイクルしてもよい。

さらに、溶融炭酸塩形燃料電池(2a)に燃料ガス(3)を供給する燃料処理装置(1)として溶融炭酸塩形燃料電池(2a)で副生する熱を反応熱として利用する燃料処理装置を設けてもよい。

(発明の効果)

以上のように、この発明によれば、燃料ガス系

燃料利用率(4)に対する平均単セル電圧(V)の特性曲線に示されるように電池特性の向上が得られる。

このようにこのシステムにおいては電池特性を向上させながら燃料利用率を原理上100%にまで高めることが実現でき、大巾な発電効率の向上が得られる。更に二酸化炭素の一方向的除去に伴う炭素析出はシステムの構成上問題とならないため長期にわたり安定した運転が可能となる。

一例として二酸化炭素分離装置(4)において二酸化炭素を主要成分とするガスが、温度湿度調節装置(5)において水が、それぞれシステム内の物質収支をとる上で必要な量だけ分離除去され、更に燃料処理装置(1)として溶融炭酸塩形燃料電池(2a)で副生する熱を利用する形成のものを採用し、また溶融炭酸塩形燃料電池(2a)・リン酸形燃料電池(2b)各々の反応量の比を1:1と仮定すると、本実施例の発電システムの発電効率は68-67%程度となり、従来のシステムにおいて報告されている50-55%程度に対して大巾な向上が得られる。

なお、上記実施例では燃料処理装置(1)と溶融炭

より燃料ガスが供給されると共に、酸化ガス系より酸化ガスが供給され電気化学反応を起す溶融炭酸塩形燃料電池、この溶融炭酸塩形燃料電池より排出された燃料ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変成する一酸化炭素変成装置、この一酸化炭素変成装置より排出された燃料ガスが燃料ガス系より供給されると共に、酸化ガスが供給され電気化学反応を起すリン酸形燃料電池、及びこのリン酸形燃料電池より排出された燃料ガスから、二酸化炭素を主要成分とするガスと水素を主要成分とする排出燃料ガスに分離する二酸化炭素分離装置を備え、分離した二酸化炭素を主要成分とする上記ガスを上記溶融炭酸塩形燃料電池の酸化ガス系に供給し、水素を主要成分とする上記排出燃料ガスを上記燃料電池の燃料ガス系に供給することにより、電池特性を向上させながら全体としての燃料利用率を高くでき、大巾に発電効率を向上させ、かつ炭素を析出させずに二酸化炭素を分離して、長期に安定した運転が行なえる燃料電池発電システムが得られる効果がある。

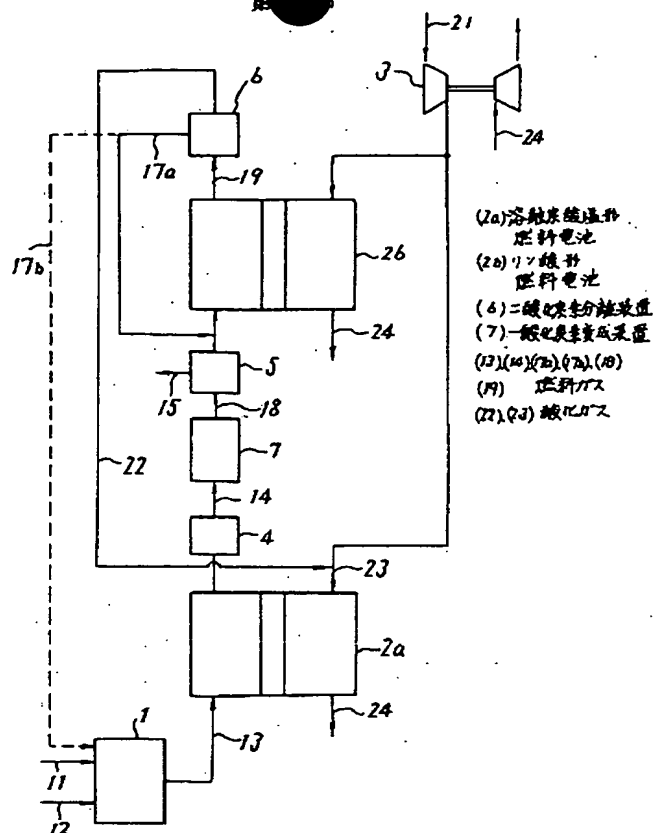
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例による燃料電池発電システムを示す構成図、第2図は従来の熔融炭酸塩形燃料電池発電システムを示す構成図、第3図は燃料電池の燃料利用特性の一例を示す特性図である。

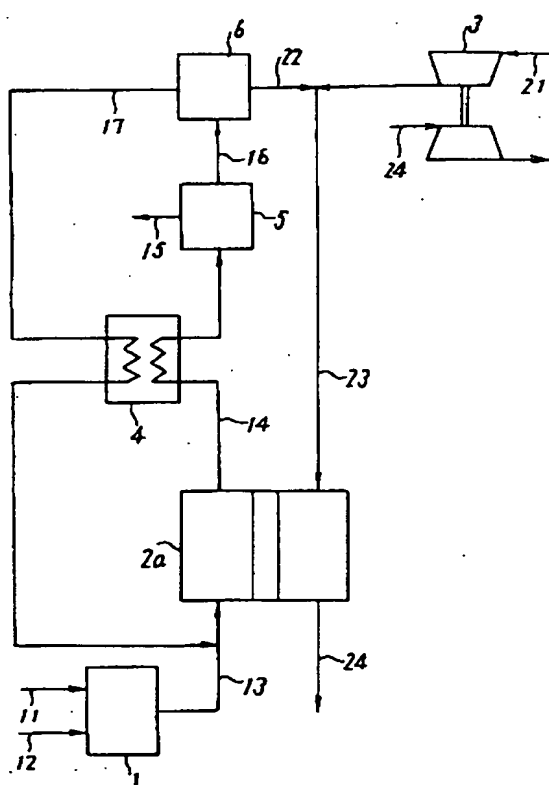
(2a)…熔融炭酸塩形燃料電池、(2b)…リン酸形燃料電池、(6)…二酸化炭素分離装置、(7)…一酸化炭素変成装置、(13)、(14)、(17a)、(17b)、(18)、(19)…燃料ガス、(22)、(23)…酸化ガス。

なお、図中、同一符号は同一、又は相当部分を示す。

代理人 大 岩 増 雄



第2図



第3図

